1M型セリサイトからのカリウムイオンの溶脱 — とくに pre-heating の影響について —

Extraction of potassium ion from 1M type sericites (especially on influence of pre-heating)

富田 克 利 (Katsutoshi Tomita)*

堂 園 光 彦 (Mitsuhiko Dozono)**

1. は じ め に

土壌中の雲母の K^+ が風化によって溶脱され、層間に水分子がはいって膨潤層が形成されることはよく知られた事実である⁸⁾。実験室で1気圧の条件下で人工的に雲母類から K^+ を溶脱する実験は、これまで多くの人達によってなされてきた^{1) 2) 13) 14) 16) 17) 28) 29)}。Hanway⁶⁾ はテトラフェニルボロンソーダ(以下 NaTPB の略語を使用する)を使用することによって、雲母の層間の K^+ が容易に溶脱されることを示した。そしてその後多くの研究者によって NaTPB を使用しての雲母類からの K^+ 溶脱の実験がなされた^{3) 4) 7) 19) ~21)}。Tomita and Dozono²⁴⁾ は NaTPB を使用し、脱水した 2M₁ 型セリサイトから雲母—加水雲母の規則型混合層鉱物を合成した。また筆者らはこれまで脱水した 2M 型のセリサイトを使用し、酸処理などによって雲母—加水雲母の規則型混合層鉱物を合成してきた^{23) 25) 26)}。LiNO₃ を使用した実験では脱水しない試料からも規則型混合層鉱物が生成した²⁷⁾。今回は NaTPB を使用し、1M 型のセリサイトとの反応においてセリサイトの pre-heating の影響を調べた。その結果 K^+ の溶脱は脱水したセリサイトの方が脱水しない試料より容易であり、また 1M 型セリサイトからの K^+ の溶脱は 2M 型セリサイトからの K^+ の溶脱と機構が違い、NaTPB との反応生成物もそれぞれ違うことがわかったのでここに報告する次第である。

* 鹿児島大学理学部地学教室

** 京都セラミック株式会社

2. 出発物質

1M 型セリサイトの試料として、金岡・加藤⁹⁾によって報告された岐阜県益田産の $2\mu\text{m}$ 以下の粒度のものと、鹿児島県枕崎産のものを使用した。枕崎産のものは、枕崎市美初付近の珪化作用を受けた南薩層群上部層の凝灰角礫岩中に産したもので、微量の石英とクリストバライトを含有しているが、水ひでこれらを除去した $2\mu\text{m}$ 以下の試料を使用した。この試料には 2M₁ 型セリサイトが少量含まれている。

3. 実験方法

未加熱の試料と 800°C で 1 時間加熱した試料をそれぞれ 0.292 mol/l または 0.2 mol/l の濃度の NaTPB 溶液中に一定時間浸した後、遠心分離機を使用して数回純水で洗浄し、風乾後その鉱物学的性質を調べた。X 線回折は定方位試料を使用しておこなった。

4. 実験結果

益田産セリサイト 0.2 mol/l の NaTPB 溶液 70 cc 中に 800°C で 1 時間加熱した試料 0.35 g を入れ、120 時間反応させた試料の X 線回折曲線が第 1 図に示してある。益田産セリサイトを 800°C に加熱すると (001) の反射強度が弱くなり、 $d(001)$ の値が大きくなる。反応生成物の $d(001)$ は $11.6\text{ \AA}$ を示し、エチレングリコール処理で $11.8\text{ \AA}$ に移り、 800°C 、1 時間の加熱で $10.16\text{ \AA}$ に移った。反応生成物の X 線回

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of 1M sericite from Masuda after various treatments. a: unheated 1M sericite; b: heated to 800°C for 1 hr; c: specimen altered from the heated sericite by treatment with 0.2 mol/l NaTPB for 120 hr; d: treated with ethylene glycol; e: heated to 800°C for 1 hr.

Fig. 2. Fourier transform of basal reflections of the altered specimen from the heated 1M sericite.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of 1M sericite from Masuda after various treatments. a: unheated 1M sericite; b: treated with 0.2 mol/l NaTPB for 120 hr; c: treated with ethylene glycol.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of 1M sericite from Makurazaki. a: unheated specimen; b: treated with 0.292 mol/l NaTPB for 25 days; c: treated with ethylene glycol.

折曲線から MacEwan¹²⁾ の方法でフーリエ変換した結果を第2図に示してある。各ピーク上の数字はこの試料が完全に不規則混合層鉱物であるとして計算したピークの高さである。この結果から反応生成物は層間に1層の水を含んでいる層と2層の水を含んでいる層と水を含まない層の不規則混合層鉱物である。未加熱の益田産セリサイトを同じ条件で処理した反応生成物のX線回折曲線を第3図に示した。回折曲線は原試料のそれとほとんど変化なく、エチレングリコール処理でも変化がなかった。同じ濃度の NaTPB 溶液中で 50 日間反応させた未加熱試料と加熱試料の反応生成物は、

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of 1M sericite from Makurazaki. a: unheated specimen; b: heated to 800°C for 1 hr; c: treated with 0.292 mol/l NaTPB for 25 days.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the altered specimen from the heated Makurazaki 1M sericite by treatment with 0.292 mol/l NaTPB for 25 days. a: the altered specimen; b: treated with ethylene glycol; c: heated to 300°C for 1 hr; d: heated to 500°C for 1 hr; e: heated to 800°C for 1 hr.

上記の反応生成物とそれぞれほとんど同じものが生成した。

枕崎産セリサイト 未加熱の試料 0.5 g を 0.292 mol/l の NaTPB 溶液 50 cc 中に浸し、25 日間反応させて生成した試料の X 線回折曲線が第 4 図に示してある。 $d(001)$ も原試料とほとんど変化なく、エチレングリコール処理でもほとんど変化がなかった。これに対して 800°C で 1 時間加熱した試料をまったく同じ条件で 25 日間反応させた生成物の X 線回折曲線を第 5 図に示した。生成物の (001) の反射は強く、 $d(001)$ は 14.5 Å を示した。22 Å 付近に小さいピークが認められるが、これは原試料中に少量の 2 M 型セリサイトが含まれているために雲母—加水雲母の規則型混合層鉱物が生成したためである。2 M₁ 型セリサイトからは NaTPB 処理で規則型混合層鉱物が生成することは筆者らによってすでに報告されている²⁴⁾。この反応生成物の 14.5 Å のピークはエチレングリコール処理で 16.1 Å に移り、300°C で 1 時間加熱すると 12.3 Å に幅広いピークが現れ、500°C で 1 時間加熱すると 10 Å に縮んだ (第 6 図参照)。同じ濃度の NaTPB 溶液中では加熱試料からは 1 時間の反応でも同じような鉱物が生成した。上記の 25 日間の反応生成物の示差熱分析曲線を第 7 図に示してある。未加熱

Fig. 7. Differential thermal analysis curves. a: the 1 M sericite from Makurazaki; b: heated to 800°C for 1 hr; c: specimen altered from the heated 1 M sericite by treatment with 0.292 mol/l NaTPB for 25 days.

試料には少量の吸着水が認められる。800°C で 1 時間加熱した試料には構造水の脱水による吸熱ピークが認められないが、生成物には 550°C 付近にそれが認められる。また層間水

Table 1. Chemical analyses of the 1 M sericite from Makurazaki (a), and the altered specimen from the heated sericite by treatment with NaTPB

	(a) (%)	(b) (%)
SiO ₂	51.76	48.46
TiO ₂	0.46	0.48
Al ₂ O ₃	27.86	25.76
Fe ₂ O ₃	2.07	2.26
FeO	0.01	tr.
MnO	0.07	0.06
MgO	1.37	1.76
CaO	tr.	tr.
K ₂ O	7.52	2.91
Na ₂ O	0.32	0.40
H ₂ O(+)	5.62	7.25
H ₂ O(-)	2.02	9.84
Total	99.10	99.20

Fig. 8. IR absorption spectra of unheated, heated and altered sericite. a: unheated 1M sericite from Makurazaki; b: heated to 800°C for 1 hr; c: altered specimen from the heated specimen by treatment with 0.292 mol/l NaTPB for 25 days.

の脱水による吸熱ピークも明瞭に認められる。 K^+ の溶脱とともに構造水の復水と層間水がはいったことがわかる。同じ試料のI.R.スペクトルが第8図に示してある。800°Cで加熱した試料には構造水、層間水、吸着水による吸収が認められないが、反応生成物のI.R.スペクトルには、 $3,620\text{ cm}^{-1}$ 、 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 、 $1,640\text{ cm}^{-1}$ に顕著な吸収が認められる。また、この生成物の化学分析値を原試料のそれと一緒に第1表に示した。生成物には K_2O が極端に減少し、 $H_2O(-)$ が増加していることがわかる。

5. 考 察

益田産セリサイトに関しては、未加熱試料は0.2 mol/lのNaTPB溶液中では50日間の反応でもほとんど変化なく、800°Cで1時間加熱した試料では短時間の反応で

不規則型混合層鉱物が生成した。これは Tomita²³⁾ が脱水処理をした益田産セリサイトを酸で煮沸した生成物と同じ性質を有するものであった。枕崎産セリサイトに関しては、未加熱の試料は 0.292 mol/l の NaTPB 溶液中では 50 日間の反応でもほとんど変化がなかった。しかし、800°C で 1 時間加熱した試料は同じ濃度の溶液中で 1 時間反応させると、生成物は 14.5 Å 相を示し、エチレングリコール処理で 16.4 Å に膨潤した。同じ濃度の溶液中では 50 日間の反応でもほとんど同じ性質をもった鉱物が生成した。以上の結果から構造水の脱水温度まで加熱した試料は NaTPB 処理で容易に K⁺ が溶脱することがわかる。枕崎産セリサイトが短時間の反応でも *d*(001) が 14.5 Å を有する鉱物に変化し、エチレングリコール処理で 16.4 Å に伸びるのは原試料の四面体層中の Al/Si の値が化学分析値からもわかるように小さいためである。今回の実験でも酸処理で K⁺ を溶脱した実験と同様に、脱水した試料からの K⁺ 溶脱とともに構造水および層間水がそれぞれ復水、入水していた。加熱したセリサイトからの K⁺ 溶脱が容易なことは、主に加熱による構造の歪みが大きな原因で、Leonard and Weed^{10) 11)} や Scott *et al.*²²⁾ は *b*, *c* 軸の増加と K⁺ 溶脱の関係を説明している。枕崎産セリサイト中には少量の 2 M₁ 型セリサイトが含まれているので、加熱試料と

Fig. 9. Diagrammatic representation of a mechanism that results in regular interstratification. A: mica showing the relative positions and orientations of the hydroxyl and interlayer K⁺; B: changes in hydroxyl orientation when K⁺ replaced by hydrated Na⁺ in 2 M₁ sericite (after Norrish¹⁵⁾).

NaTPB との反応生成物中には規則型混合層鉱物が生成している。2M₁型セリサイトとNaTPB との反応については、Tomita and Dozono²⁴⁾ がすでに規則型混合層鉱物が生成することを報告している。2M型セリサイトから規則型混合層鉱物ができ、1M型セリサイトからは不規則型混合層鉱物が生成することは酸処理でも同じ結果がえられている²³⁾ が、その理由は、Norrish¹⁵⁾ の考えと Giese⁵⁾ や Serratos and Bradley¹⁸⁾ らの実験データなどで説明できる。すなわち、第9図に示したようにA図のような状態の2M₁型の雲母の層間からK⁺が1ヵ所溶脱されると、このK⁺に一番近い(OH)の結合方向が雲母の層に対して14~16度から50~60度に増加する。すると同時に同じ八面体層中の陽イオンについているもう一方の(OH)の結合方向がB図のような状態になり、雲母層に対して(OH)の角度が減少する。すなわちこの(OH)とこの(OH)に一番近いK⁺の結合力がより強化され、この層間のK⁺は溶脱され難くなる。すると、この層間の隣の層間(K⁺が溶脱された層間と反対側の)のK⁺は溶脱されやすくなる。すなわち2M型セリサイトからは規則型混合層鉱物が生成することになる。これに対して1M型の雲母からK⁺が溶脱されたとき、雲母層に対して(OH)の結合方向はK⁺と(OH)の結合力に影響を与えるほど変化しない。すなわち規則型混合層鉱物は生成しないことになる。

6. 謝 辞

本研究を進めるにあたり、いろいろ御討論下さった鹿児島大学の大庭 昇教授、山本温彦氏に厚く御礼申し上げます。実験に使用した益田産セリサイトは、名古屋工業技術試験所の金岡繁人氏よりいただいた。厚く御礼申し上げます。なお、この研究に要した費用の一部に文部省科学研究費を使用した。当局に感謝致します。

文 献

- 1) Barshad, I. (1948) *Amer. Miner.*, **33**, 655.
- 2) Barshad, I. (1954) *Soil Sci.*, **78**, 57.
- 3) De Mumbrum, L. E. (1959) *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **23**, 192.
- 4) De Mumbrum, L. E. (1963) *Soil Sci.*, **96**, 275.
- 5) Giese, R. F. Jr. (1971) *Science*, **172**, 263.
- 6) Hanway, J. J. (1956) *Iowa State Coll. J. Sci.*, **30**, 374.
- 7) 石川幸洋・下田 右 (1974) *粘土科学*, **14**, 71.
- 8) Jackson, M. L. and Sherman, G. D. (1953) *Adv. Agron.*, **5**, 219.
- 9) 金岡繁人・加藤悦三 (1972) 日本鉱物学会昭和47年度年会講演予講集, 10.
- 10) Leonard, R. A. and Weed, S. B. (1967) *Clays Clay Miner.*, **15**, 146.
- 11) Leonard, R. A. and Weed, S. B. (1970) *Clays Clay Miner.*, **18**, 197.

- 12) MacEwan, D. M. C. (1956) *Kolloid Zeits.*, **149**, 96.
- 13) Mortland, M. M. (1958) *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **22**, 503.
- 14) Nagasawa, K., Brown, G. and Newman, A. C. D. (1974) *Clays Clay Miner.*, **22**, 241.
- 15) Norrish, K. (1973) *Proc. Intern. Clay Conf. 1972, Madrid*, 417.
- 16) Rausell-Colom, J. A., Sweatmen, C. B., Wells, C. B. and Norrish, K. (1965) in *Experimental Pedology* (edited by Holdsworth, E. G. and Crawford, D. V.), 40.
- 17) Rich, C. I. and Cook, M. G. (1963) *Clays Clay Miner.*, **10**, 96.
- 18) Serratos, J. M. and Bradley, W. F. (1958) *J. Phys. Chem.*, **62**, 1164.
- 19) Scott, A. D., Hunziker, R. R. and Hanway, J. J. (1960) *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **24**, 191.
- 20) Scott, A. D. and Reed, M. G. (1962) *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **26**, 41.
- 21) Scott, A. D. and Reed, M. G. (1962) *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **26**, 45.
- 22) Scott, A. D., Ismail, F. T. and Locatis, R. R. (1972) *Proc. Intern. Clay Conf. 1972, Madrid*, 467.
- 23) Tomita, K. (1974) *Clays Clay Miner.*, **22**, 79.
- 24) Tomita, K. and Dozono, M. (1972) *Clays Clay Miner.*, **20**, 225.
- 25) Tomita, K. and Sudo, T. (1968) *Nature*, **217**, 1043.
- 26) Tomita, K. and Sudo, T. (1968) *Rept. Fac. Sci., Kagoshima Univ.*, **1**, 89.
- 27) Tomita, K. and Sudo, T. (1971) *Clays Clay Miner.*, **19**, 263.
- 28) White, J. L. (1956) *Clays Clay Miner.*, **4**, 133.
- 29) White, J. L. (1958) *Clays Clay Miner.*, **5**, 289.

(昭和51年11月20日 受理)